

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC996 U.S. PTO

09/827927



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-331256

出 願 人

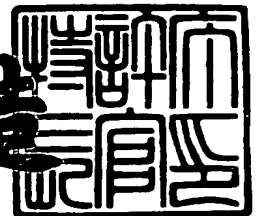
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3021170

【書類名】 特許願

【整理番号】 J010-09041

【提出日】 平成12年10月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 原 武生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 岩永 伸一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 佐藤 穂積

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912908

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 異方導電性シートおよびその使用方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体素子と回路基板とに挟着される異方導電性シートであって、該異方導電性シートに含まれる導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)がシートの厚み方向に配向し、前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)の 80%以上が、下記式 [I]

$$0.5 \times D < L_1 < (L_2^2 + D^2)^{1/2} \dots\dots [I]$$

【ただし、式 [I] 中、 L_1 は導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)の繊維長であり、 D は異方導電性シートの膜厚であり、 L_2 は半導体素子上の異方導電性シート側に配置された電極の隣接電極間距離または回路基板上の異方導電性シート側に配置された電極の隣接電極間距離のうちの最小隣接電極間距離を表す。】で示される繊維長 L_1 を有していることを特徴とする異方導電性シート。

【請求項 2】 前記異方導電性シートが、導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)と熱および/または光で硬化するバインダー(B)とからなるシート状組成物を、該シート状組成物のシートの厚み方向に磁場を印加させ、前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)をシートの厚み方向に配向させながら、前記バインダー(B)を熱および/または光で硬化して得られたことを特徴とする請求項 1 に記載の異方導電性シート。

【請求項 3】 前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)が、表面に貴金属が付着された磁性を有する繊維状フィラーであること特徴とする請求項 1 または 2 に記載の異方導電性シート。

【請求項 4】 前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)が、磁性を有する金属繊維、または繊維軸方向と繊維円周方向とが異なる磁化率である繊維からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の異方導電性シート。

【請求項 5】 前記繊維軸方向と繊維円周方向とが異なる磁化率である繊維が、炭素繊維であることを特徴とする請求項 4 に記載の異方導電性シート。

【請求項 6】 前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)が、表面

に磁性体を付着した繊維からなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の異方導電性シート。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の異方導電性シートを用いて半導体素子の電極と回路基板の電極との間の電氣的接続を行うことを特徴とする異方導電性シートの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の技術分野】

本発明は、異方導電性シートに関する。

【 0 0 0 2 】

【発明の技術的背景】

近年、電気機器あるいは電子機器の高性能化、小型化、あるいは高密度配線化に伴い、半導体素子の電極数が増加し、電気回路部品、電気回路基板等の検査、計測あるいは相互間の電氣的接続は微細な電極間ピッチを介して行われるようになってきている。そして、このような半導体素子の電極ピッチもますます微細化する傾向にあり、半導体素子の基板への実装ならびにその検査において、微細化した電極ピッチを、短絡なく、低抵抗で、確実に接続することが大きな課題となってきた。

これに対応して、ハンダ付けあるいは機械的嵌合などの手段を用いずにコンパクトな電氣的接続を達成し、機械的な衝撃や歪みを吸収してソフトな接続を可能とするような異方導電性シートの開発が試みられていた。たとえば、特公昭 5 6 - 4 8 9 5 1 号公報、特開昭 5 1 - 9 3 3 9 3 号公報、特開昭 5 3 - 1 4 7 7 7 2 号公報、特開昭 5 4 - 1 4 6 8 7 3 号公報には、シートの厚さ方向にのみ導電性を示すもの、あるいは加圧された際に厚さ方向にのみ導電性を示す多数の加圧導電性導電部を有するような種々の構造の異方導電性シートが記載されており、このような異方導電は、回路基板等の電気検査等の際に電極を傷つけることなく、確実な電氣的接続を達成できる点で有効であり、また、このうち、樹脂中に導電性粒子を有し、該導電性粒子がシートの厚み方向に配向して導電部を形成しているような異方導電性シートは、特に、微細化した電極ピッチの接続に有効であ

った。

しかしながら、電子回路基板等の電極寸法や電極間寸法のさらなる微細化、高密度化の進展に対応して、異方導電性シートの導電部においても、一層の微細化が求められるようになってきていた。

たとえば、半導体素子等の導電部のピッチ間隔は、これまで $500\mu\text{m}$ 程度であったものが、 $100\mu\text{m}$ あるいはそれ以下のピッチ間隔の電子回路基板等も現れるなど、半導体素子等の導電部の電極ピッチが一層微細化してきており、磁性体粒子のシートの厚み方向への配向等によって形成される異方導電性シートの導電部と、半導体素子等の導電部との電氣的接続を正確かつ確実に確保するためには、異方導電性シート中の導電部の間隔を、たとえば数十 μm 程度の間隔にするなど異方導電性シートの導電部を一層高密度化することが必要となってきた。

このため、樹脂中に導電性粒子を有し、該導電性粒子がシートの厚み方向に配向して導電部を形成しているような異方導電性シートにおいては、異方導電性シートに含まれる導電性粒子自体を微細化して、該導電性微粒子を厚み方向に配向させた異方導電性シートの開発が試みられていた。

しかしながら、このような微細な導電性粒子を用いて異方導電性シートの導電部のピッチ間隔の微細化を行っても、導電性粒子の微細化にともない異方導電性シートの厚み方向に配向した導電性粒子同士の間の接触抵抗が増大し、導電性の低下をもたらすという問題点があった。

また、異方導電性シートの導電部を高密度化する場合には、異方導電性シートの成形時における導電性粒子の配向性が重要な要素となるが、配向精度の問題から、厚み方向に配向した導電性粒子の列からなる導電部の接触頻度が高まり、シートの厚みと垂直方向の絶縁性が低下することがあるなどの問題点もあった。さらに、このような微細な導電性粒子間の接触抵抗の低減あるいは、導電部同士の接触を低減させるため、異方導電性シートの薄層化が試みられたが、薄層化すると導電性シート厚のばらつき、シートの歪み等が生じるとともに、異方導電性シートの耐久性が低下するという問題点があった。

【0003】

そこで、本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究し、異方導電性シート

に含まれる導電性と磁性とを有する繊維状フィラーがシートの厚み方向に配向し、この繊維状フィラー(A)のうちの一定割合以上が、繊維状フィラーの繊維長と、異方導電性シートの膜厚と、半導体素子および回路基板の最小隣接電極間距離とが、一定の関係を満足すると、微細な電極でも安定的な電氣的接続が可能で、シートの厚み方向の導通抵抗を犠牲にすることなく、隣接電極間の短絡の問題を大幅に改善できることを見いだした。さらに、この異方導電性シートは、耐熱性、耐久性および機械的強度に優れ、しかも半導体素子との密着性にも優れていることを見出し、本願発明を完成するに至った。

【0004】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、微細な電極でも安定的な電氣的接続が可能で、シートの厚み方向の導通抵抗と厚みに対して垂直方向の絶縁性のバランスに優れるとともに、耐熱性、耐久性、機械的強度および半導体素子の電極部との接続安定性に優れた異方導電性シートを提供することを目的としている。

【0005】

【発明の概要】

本発明に係る異方導電性シートは、半導体素子と回路基板とに挟着される異方導電性シートであって、該異方導電性シートに含まれる導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)がシートの厚み方向に配向し、前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)の80%以上が、下記式 [I]

$$0.5 \times D < L_1 < (L_2^2 + D^2)^{1/2} \dots\dots [I]$$

[ただし、式 [I] 中、 L_1 は導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)の繊維長であり、 D は異方導電性シートの膜厚であり、 L_2 は半導体素子上の異方導電性シート側に配置された電極の隣接電極間距離または回路基板上の異方導電性シート側に配置された電極の隣接電極間距離のうちの最小隣接電極間距離を表す。

] で示される繊維長 L_1 を有していることを特徴としている。

【0006】

前記異方導電性シートは、導電性と磁性とを有する繊維状フィラー (A) と熱

および／または光で硬化するバインダー（B）とからなるシート状組成物を、該シート状組成物のシートの厚み方向に磁場を印加させ、前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー（A）をシートの厚み方向に配向させながら、前記バインダー（B）を熱および／または光で硬化して得られてものであることが好ましい。

【0007】

前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー（A）は、表面に貴金属が付着された磁性を有する繊維状フィラーであることが好ましい。

前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー（A）は、磁性を有する金属繊維、または繊維軸方向と繊維円周方向とが異なる磁化率である繊維からなることが好ましい。

【0008】

前記繊維軸方向と繊維円周方向とが異なる磁化率である繊維は、炭素繊維であることが好ましい。

前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー（A）は、表面に磁性体を付着した繊維からなることが好ましい。

本発明に係る異方導電性シートの使用方法は、前記異方導電性シートを用いて半導体素子の電極と回路基板の電極との間の電氣的接続を行うことを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的説明】

本発明に係る異方導電性シートは、半導体素子の電極と回路基板の電極との間の電氣的接続を行うため、半導体素子と回路基板とに挟着される異方導電性シートで、導電性と磁性とを有する繊維状フィラー（A）がシートの厚み方向に配向し、前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラーの80%以上が、

$$0.5 \times D < L_1 < (L_2^2 + D^2)^{1/2}$$

の関係を満たす繊維長 L_1 を有している。ここで、 L_1 は繊維状フィラー（A）の繊維長、 D は異方導電性シートの膜厚、 L_2 は半導体素子上の異方導電性シート側に配置された電極の隣接電極間距離または回路基板上の異方導電性シート側に配置された電極の隣接電極間距離のうちの最小隣接電極間距離を表す。

【0010】

なお、図1に示すように、上記シートの膜厚Dは異方導電性シート1の厚さを示し、半導体素子および回路基板の最小隣接電極間距離 L_2 は、半導体素子9上の電極11、あるいは回路基板10上の電極11のうち、隣接する電極間の最小の距離を示す。

本発明に係る異方導電性シートは、上記条件を満たす繊維長 L_1 を有する導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)と、熱および／または光で硬化するバインダー(B)とからなるシート状組成物を、該シート状組成物のシートの厚み方向に磁場を印加させ、前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)をシートの厚み方向に配向させながら、前記バインダー(B)を熱および／または光で硬化したものである。

以下に詳細に説明する。

なお、本明細書においては、「配向」とは繊維状のフィラーがほぼ一定の方向を向いている場合を意味する。

【0011】

＜シート状組成物＞

まず、本発明で用いられるシート状組成物について説明する。

導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)

本発明に係る異方導電性シートにおいて導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)は、シートの厚み方向に配向しており、この繊維状フィラーの80%以上(80%以上100%以下)が、

$$0.5 \times D < L_1 < (L_2^2 + D^2)^{1/2}$$

の関係を満たす繊維長 L_1 を有している。ここで、Dはシートの膜厚、 L_2 は半導体素子および回路基板の最小隣接電極間距離を示す。

【0012】

上記関係を満たす繊維状フィラーは、市販品から選択することもできるし、分級により上記関係を満たすように繊維長を揃えることにより入手することもできる。分級の方法は公知の方法を採用でき、限定されないが、空気流中での繊維にかかる遠心力と空気抵抗のバランスを利用して分級する空気式分級機が好ましい

【0013】

繊維状フィラーの繊維長 L_1 の評価は、少量の繊維を重ねりのないよう注意して広げ、それを光学顕微鏡もしくは電子顕微鏡で撮影した後、その写真を画像解析することにより行うことができる。

本発明で用いられる導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)は、本発明に係るシート用組成物に磁場を印可した際に、該繊維が、屈折、破断なく磁場方向にほぼ平行に配向しうる程度の強度を一定の直径のもとに有し、また、本発明に係るシートを形成あるいは使用する際に必要に応じ加えられる熱に対する耐性を有する（たとえば、融点が100℃以上）ことが好ましい。また、このような繊維状フィラーのアスペクト比は、好ましくは2～100、さらに好ましくは5～100、特に好ましくは10～50であることが望ましい。

【0014】

このような導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)は、磁性を有する繊維状フィラーに、導電性を付与して得ることができる。

以下に先ず、磁性を有する繊維状フィラーについて説明する。

(磁性を有する繊維状フィラー)

磁性を有する繊維状フィラーとしては、金属繊維、または繊維軸方向と繊維円周方向に異なる磁化率を有する繊維が挙げられる。

【0015】

このような金属繊維としては、繊維状に加工されることにより、形状に由来した磁気異方性を示すFe,Co,Ni,などの金属、その合金またはそれらの酸化物などのような磁性を有する繊維が挙げられる。

繊維軸方向と繊維円周方向に異なる磁化率を有する繊維としては、たとえば、炭素繊維、アラミド繊維、ポリパラベンズアゾール類の繊維など芳香環が繊維方向に平行に並んだ構造を取りやすく、本質的に磁気異方性を示す繊維が挙げられる。

【0016】

このような繊維のうち、炭素繊維としては、たとえば、原料の種類によって、

セルロース系、PAN系、ピッチ系などの炭素繊維のうちから選択することができ、良好な導電性、熱伝導性を付加する観点からは、ピッチ系の炭素繊維を用いることが好ましい。ピッチ系の炭素繊維のうち、高い熱伝導性を示すものであれば異方性炭素繊維または等方性炭素繊維のいずれも使用することができる。アラミド繊維としては、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリ-m-フェニレンイソフタルアミドなどが挙げられ、このうち、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド繊維が好ましい。ポリパラベンズアゾール類の繊維としては、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリ-p-フェニレンベンゾビスチアゾールなどが挙げられ、このうち、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾールが好ましい。

【0017】

さらに、前記炭素繊維、アラミド繊維、ポリパラベンズアゾール類の繊維などの繊維軸方向と繊維円周方向に異なる磁化率を有する繊維あるいは、これ以外の繊維に、Fe、Co、Niなどの強磁性体を付着させた繊維も本発明に係る繊維状ファイラ（A）として用いることができる。

このような炭素繊維、アラミド繊維、ポリパラベンズアゾール類の繊維以外の繊維としては、公知の再生繊維、合成繊維が挙げられ、たとえば、レーヨンなどからなる再生繊維、ナイロン6、ナイロン66などの脂肪族ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリプロピレン（PP）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）などの合成繊維、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、ポリオキシメチレン（POM）などのいわゆる耐熱性の高い高分子からなる繊維、全芳香族ポリエステル、ポリイミドなどのいわゆる高弾性率、高強度な高分子からなる繊維、ガラス繊維などが挙げられる。

【0018】

このうち、耐熱性、強度などの観点からは、たとえば、全芳香族ポリエステル、ポリイミド、ガラス繊維が好ましく、さらに、ポリイミド、全芳香族ポリエステルなどを特に好ましく用いることができる。

このような、炭素繊維、アラミド繊維などの繊維軸方向と繊維円周方向に異な

る磁化率を有する繊維あるいは、これ以外の繊維に付着させる強磁性体としては、後述する方法により、磁場を印加した場合に磁場方向に配向しうる程度の磁性を示せば、繊維表面全体に層状に付着していても、層を形成せずに繊維表面の一部に付着していてもよい。

【 0 0 1 9 】

このような強磁性体としては、たとえば、鉄、コバルト、ニッケルなどの金属もしくは該金属からなる合金が挙げられ、さらに、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属を含有する金属間化合物あるいは該金属の金属酸化物などの金属化合物が挙げられる。

これらの強磁性体の繊維状フィラーへの付着率（付着面積率）は、特に限定されず、前述したとおり、後述する方法により、磁場を印加した場合に磁場方向に配向しうる程度の磁性を示せば特に限定されないが、たとえば、繊維状フィラー表面における磁性体の付着率（付着面積比）は 3 0 % 以上であるものが好ましく、さらに好ましくは 5 0 % 以上、特に好ましくは 8 0 % 以上であることが望ましい。また、強磁性体を繊維状フィラー表面上に付着させる際の膜厚は、たとえば、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

【 0 0 2 0 】

繊維表面への磁性体の付着方法については、たとえば化学メッキなどの無電解メッキなどにより行うことができる。

本発明に係る磁性を有する繊維状フィラー(A)の形状は、円筒形状のものが好ましく用いられる。

このような本発明に係る繊維の直径は、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 2 1 】

(導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A))

本発明に用いられる導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)は、前記に例示した、磁性を有する金属繊維、または繊維軸方向と繊維円周方向に異なる磁化率を有する繊維に、導電性を有する金属を付着させて得ることができる。また、

繊維状フィラーに導電性を有する金属を付着させた後に磁性体を付着させることもできる。なお、前記磁性を有する繊維状フィラーが導電性を有している場合には、導電性を有する金属を付着させなくてもよい。このうち本発明では、導電性を有する金属を付着させて得られる繊維状フィラーが好ましい。

【 0 0 2 2 】

繊維状フィラーに付着させうる導電性を有する金属材料としては、空气中で酸化され難く、高い導電性を有する貴金属が好ましく、このような貴金属としては、たとえば、金、銀、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金などが挙げられ、好ましくは、金、銀である。このような貴金属は、異方導電性シートが導電性を有するよう繊維表面に付着していれば、繊維表面全体に膜状に付着していても、表面全体でなくてもよい。

【 0 0 2 3 】

繊維表面への貴金属の付着方法については、たとえば化学メッキなどの無電解メッキなどにより行うことができる。また、このような貴金属は、酸化防止効果を有することから、貴金属を最も外側に付着させることが好ましい。このような前記磁性体および貴金属が表面に付着した繊維としては、たとえば、炭素繊維表面に磁性体としてニッケルを付着し、その表面に金あるいは銀などの貴金属を付着させた繊維が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

磁性を有する繊維状フィラーへの貴金属の付着率（付着面積比）は、好ましくは 30% 以上、さらに好ましくは 50% 以上、特に好ましくは 80% 以上であることが望ましい。また、貴金属を磁性を有する繊維状フィラー表面上に付着させる際の膜厚としては、たとえば、0.01~2 μm 、好ましくは 0.02~1 μm 、特に好ましくは 0.05~0.5 μm であることが望ましい。

【 0 0 2 5 】

なお、本発明で用いられる導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)が、繊維方向に高い熱伝導性を有する場合には、熱伝導性の機能をも併せ持つ異方導電性シートとすることができる。

熱伝導性を高めるためには、前記磁性を有する繊維状フィラーの繊維方向の熱

伝導率 ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) が、100以上、好ましくは500以上、特に好ましくは1200以上であることが望ましい。前記繊維状フィラーのうち熱伝導性に優れた繊維状フィラーとしては、炭素繊維、アラミド繊維、ポリパラベンズアゾール類の繊維およびこれらに磁性体を付着させたものが好ましい。また、Fe、Co、Niからなる金属繊維も好ましく用いることができる。

このような本発明で用いられる導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)は、表面がシランカップリング剤などのカップリング剤でさらに処理されたものも適宜用いることができる。導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)の表面がカップリング剤でさらに処理されていると、繊維状フィラーと前記バインダーとの接着性が高くなり、その結果、得られる異方導電性シートは、耐久性が高いものとなる。

このような導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)が、シート用組成物の全体積中に含有される量は、シート用組成物の全体積中に合計で2～70容量%の量であることが好ましく、さらに好ましくは10～60容量%の量であることが望ましい。

この割合が2容量%未満であると、シート用組成物を硬化したシートの厚み方向の導電性を充分には高めることができないことがあり、一方、この割合が70容量%を超えると、得られる複合シートは脆弱なものとなりやすく、複合シートとして必要な弾性が得られないことがある。

【0026】

バインダー(B)

本発明の異方導電性シートを形成するシート用組成物には、バインダーとしては、ゴム状重合体あるいは樹脂状重合体のいずれでも使用可能で、硬化または半硬化前の状態で液状であるバインダーを好ましく用いることができる。また、バインダーには、光硬化性成分および／または熱硬化性成分を添加することもでき、さらに、バインダー成分であるゴム状重合体あるいは樹脂状重合体が光硬化性成分および／または熱硬化性成分を兼ねることもできる。

以下に、本発明に用いられるゴム状重合体、樹脂状重合体、光硬化性成分および熱硬化性成分について説明する。

(ゴム状重合体)

本発明で用いられるゴム状重合体としては、具体的には、ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソプレン、SBR、NBRなどの共役ジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物、スチレンブタジエンブロック共重合体、スチレンイソプレンブロック共重合体などのブロック共重合体およびこれらの水素添加物、クロロプレン、ウレタンゴム、ポリエステル系ゴム、エピクロルヒドリンゴム、シリコーンゴム、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンジエン共重合体などが挙げられる。これらのうち、成形加工性、耐候性、耐熱性などの点から、特にシリコーンゴムが好ましい。

【0027】

ここでシリコーンゴムについてさらに詳細に説明する。シリコーンゴムとしては、液状シリコーンゴムを用いることが好ましい。液状シリコーンゴムは、縮合型、付加型などのいずれであってもよい。具体的にはジメチルシリコーン生ゴム、メチルフェニルビニルシリコーン生ゴムあるいはそれらがビニル基、ヒドロキシ基、ヒドロシリル基、フェニル基、フルオロ基などの官能基を含有したものを挙げるができる。

(樹脂状重合体)

本発明で用いられる樹脂状重合体としては、具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが使用可能である。このうち、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものが好ましく、たとえば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、あるいはポリグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートと他の共重合モノマーとの共重合体などが挙げられる。

(光硬化性成分)

本発明で用いられるバインダーに含まれる光硬化性成分としては、紫外線、電子線等により硬化する光ラジカル重合性、光カチオン重合性、配位光重合性、光

重付加反応性であるモノマー、オリゴマー、プレポリマーまたはポリマーが挙げられる。このような光硬化性のモノマー、オリゴマー、プレポリマーまたはポリマーとしては、(メタ)アクリル系化合物、ビニルエーテル-マレイン酸共重合体等の光ラジカル重合性、チオール-エン系化合物等の光重付加反応性のものが好ましく、このうち、(メタ)アクリル系化合物が特に好ましい。本発明に係る光硬化性成分としては、このうち光硬化に要する時間が短時間である(メタ)アクリル系化合物のモノマーが好ましく用いられる。

【0028】

このような(メタ)アクリル系化合物の光重合性のモノマー、オリゴマー、プレポリマーあるいはポリマーを誘導しうるモノマーとしては、具体的には、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニル化合物、(メタ)アクリルアミド化合物および(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。

前記(メタ)アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミドなどが挙げられ、これらは単独であるいは混合して用いられる。

【0029】

前記(メタ)アクリル酸エステル類としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどの単官能(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは単独であるいは混合して用いられる。

また、多官能性(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(

メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシ-アクリル酸付加物などの2官能 (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレートなどの3官能 (メタ) アクリレートが挙げられる。

これらの中、特に好ましいのは、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレートなどのジ (メタ) アクリレートである。

これらは単独であるいは混合して用いられる。

(熱硬化性成分)

本発明で用いられるバインダーとして好ましく用いることのできる前記熱硬化性成分としては、熱により硬化する官能基を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーまたはポリマーが挙げられる。

【0030】

このような官能基として、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、ビニル基、ヒドロシリル基などが挙げられ、反応性の点からエポキシ基、ビニル基、ヒドロシリル基が好ましい。

このような官能基を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーあるいはポリマーとしては、たとえば、エポキシ系化合物、ウレタン系化合物、シリコン系化合物などが挙げられる。このうち、熱硬化時間の短縮の観点からエポキシ系化合物およびシリコン系化合物を用いることが好ましく、さらにエポキシ系化合物またはシリコン系化合物は、エポキシ基、ビニル基またはヒドロシリル基を分子中に2個以上有していることが望ましい。

【0031】

このようなエポキシ系化合物の分子量は特に限定されないが、通常、70～2

0, 000であり、好ましくは300~5000であることが望ましく、具体的には、前記エポキシ系化合物のオリゴマー、プレポリマーまたはポリマーなど一定の分子量以上を有する各種エポキシ樹脂が好ましく用いられる。このようなエポキシ系化合物としては、具体的には、たとえば、前記したフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、あるいはポリグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートと他の共重合モノマーとの共重合体などが挙げられる。

【0032】

なお、これらのフェノールノボラック型エポキシ樹脂等を熱硬化性成分として用いるときは、同時に樹脂状重合体成分を兼ねることもできる。

シリコーン系化合物としては、前記ビニル基を含有したシリコーンゴムを挙げることができ、硬化剤として用いるヒドロシリル基含有化合物との反応性から、ビニル基含有シリコーン型を好ましいシリコーン系化合物として挙げることができる。これらのシリコーン系化合物を熱硬化性成分として用いるときには、同時にゴム状重合体成分を兼ねることもできる。

【0033】

なお、ゴム状重合体成分も兼ねることのできるシリコーン系化合物の市販品としては、硬化剤であるヒドロシリル化合物を含有した、室温硬化型の二液タイプの付加型熱硬化性液状シリコーンゴムを挙げることができる。

これらの樹脂は単独で、あるいは混合して用いられる。

（光硬化性成分および熱硬化性成分の併用）

本発明で用いられるバインダーとして、前記光硬化性成分と前記熱硬化性成分とは、併用して用いることもできる。このような併用系においては、前記熱硬化性成分は、光硬化条件下においては硬化しないことが好ましい。このように、本発明に係るバインダーとして前記光硬化性成分と前記熱硬化性成分とを併用する場合、その混合割合（光硬化性成分／熱硬化性成分）は、好ましくは80／20~20／80重量%、さらに好ましくは70／30~30／70重量%、特に好

ましくは40/60～40/60重量%であることが望ましい。前記光硬化性成分と前記熱硬化性成分とがこのような範囲にあると、半硬化状態の複合シート中の繊維状フィラーの該シートの厚み方向への配向が充分になされとともに、該シートを硬化させると優れた接着性を有する複合シートを得ることができる。

【0034】

本発明で用いられるこのような光硬化性成分と熱硬化性成分としては、前記（メタ）アクリル系化合物とエポキシ系化合物との組み合わせが、半硬化状態の熱伝導性複合シートの成形時間の短縮、優れた接着性の観点などから好ましい。

このような光硬化性成分と熱硬化性成分の混合方法は特に制限されないが、たとえば、光硬化性成分として前記アクリル系化合物モノマーを用い、熱硬化性成分として前記エポキシ系樹脂を用いる場合、アクリル系化合物モノマーに、エポキシ樹脂を溶解して混合することができる。

【0035】

なお、本発明で用いられるバインダーの成分として、光硬化性の官能基と、光硬化条件下で硬化しない熱硬化性の官能基とを1分子中に含む化合物を用いて、両成分を兼ねることもできる。このような光硬化性の官能基を含有する化合物として前記（メタ）アクリル化合物、熱硬化性の官能基として前記エポキシ基等が挙げられ、両成分を兼ねることのできる具体的な化合物としては、グリシジル（メタ）アクリルアミドなどのエポキシ（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのエポキシ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0036】

また、不飽和二重結合を有する反応性モノマーもバインダー成分として含有することができ、このような反応性モノマーとしては、たとえば、ヒドロキシスチレン、イソプロペニルフェノール、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタムなどのヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物が挙げられる。

（光開始剤）

本発明で用いられるシート用組成物には、前記光硬化成分の硬化の際に用いる放射線の種類に応じ、たとえば紫外線硬化による場合には光開始剤などを混合することができる。

【 0 0 3 7 】

このような光開始剤は、光硬化条件下で、前記シート用組成物中に含まれる光硬化性成分を硬化させるものであればよく、また、光硬化性成分と熱硬化性成分とを併用する場合は、光硬化性成分を硬化させ、かつ熱硬化性成分が硬化しなければよく、公知の光開始剤を用いることができる。

このような光開始剤としては、たとえばベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類；ベンゾイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4, 4-(π -ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'- π -ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、 p -ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 p -メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類；アントラキノン、1, 4-ナフトキノン等のキノン類；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)- s -トリアジン等のハロゲン化合物；ジ- t -ブチルパーオキサイド等の過酸化物；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類等が挙げられる。また、市販品としては、イルガキュア184、651, 500, 907、CG1369、CG24-61、ダロキュア1116, 1173(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ルシリンLR8728, TPO(BASF社製)、ユベクリルP36(UCB社製)等を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

このうち、バインダーとして光硬化性成分と熱硬化性成分とを併用する場合に、シート用組成物に含まれる光硬化性成分が（メタ）アクリル系化合物で、熱硬化性成分がエポキシ系化合物である場合は、硬化速度の速いイルガキュア 6 5 1、ルシリン TP0 などの光開始剤を好ましく用いることができる。

このような光開始剤の使用量は、実際の硬化速度、可使時間とのバランスなどを考慮して適量使用することが好ましいが、具体的には、光硬化性成分 1 0 0 重量部に対して、1 ～ 5 0 重量部の割合でバインダーに含まれることが好ましく、5 ～ 3 0 重量部の割合で含まれることが特に好ましい。1 重量部未満であると、酸素による感度の低下を受け易く、5 0 重量部を超えると相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下することがある。

【 0 0 3 9 】

また、このような光開始剤と併用して、光開始助剤を用いることもできる。光開始助剤を併用すると、光開始剤単独の使用に比べ、開始反応が促進され、硬化反応を効率的に行うことができる。このような光開始助剤としては、通常用いられる光開始助剤を用いることができる。このような光開始助剤としては、たとえば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの脂肪族アミン、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどが挙げられる。

（熱硬化剤）

本発明で用いられるシート用組成物には、熱硬化性成分の熱硬化を促進させるため熱硬化剤を混合してもよい。このような熱硬化剤は、公知の熱硬化剤を用いることができる。このような熱硬化剤としては、アミン類、ジシアンジアミド、二塩基酸ジヒドラジド、イミダゾール類、ヒドロシリル化合物、ビニルシリル化合物などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

具体的には、ポリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミ

ン、ポリエーテルジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ビス(o-トルイジン)、m-フェニレンジアミン、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、ブロックイミダゾール、両末端ヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサン、両末端ビニル基含有ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

【0041】

このような熱硬化剤の使用量は、実際の硬化速度、可使時間とのバランスなどを考慮して適量使用することが好ましいが、具体的には、熱硬化剤は、熱硬化性成分100重量部に対して、1～50重量部の割合でバインダーに含まれることが好ましく、特に好ましくは1～30重量部の割合で含まれることが望ましい。

なお、前記光開始剤および熱硬化剤の添加方法は特に限定されるものではないが、保存安定性、成分混合時の触媒の偏在防止などの観点から、バインダーに予め混合しておくことが好ましい。

【0042】

その他の添加剤

本発明においては、シート用組成物には、必要に応じて、通常のシリカ粉、コロイダルシリカ、エアロゲルシリカ、アルミナなどの無機充填材を含有させることができる。このような無機充填材を含有させることにより、未硬化時におけるチクソ性が確保され、粘度が高くなり、しかも磁性を有する繊維状フィラー(A)の組成物中での分散安定性が向上するとともに、硬化または半硬化後におけるシートの強度を向上させることができる。

この無機充填材の使用量は特に限定されるものではないが、あまり多量に使用すると、磁性を有する繊維状フィラーの磁場による配向を十分に達成できなくなることもある。

【0043】

シート状組成物の調製

本発明で用いられるシート状組成物は、従来公知の方法をいずれも採用することができ、たとえば、バインダー、磁性を有する繊維状フィラー、あるいは必要に応じ、光開始剤、熱硬化剤あるいは無機充填剤などを混合し、混練するしてシ

ート用組成物とし、これをシート状に成形して得られる。

【 0 0 4 4 】

このようなシート用組成物の粘度は、温度25℃において10,000～1,000,000 c p の範囲内であることが好ましく、また、このようなシート用組成物は、ペースト状であることが好ましい。

本発明で用いられるシート状組成物は、上記シート用組成物をシート状に成形して得ることができ、従来公知の方法が採用できるが、塗布法、ロール圧延法、流延法などを採用しうる。

【 0 0 4 5 】

＜異方導電性シートの製造方法＞

図2は、本発明に係る異方導電性シートのシート面側から見た平面図(a)およびその断面図(b)である。図2に示すように、本発明に係る異方導電性シート1は、熱および／または光で硬化するバインダー3中に、導電性と磁性とを有する繊維状フィラー2が、シートの厚み方向に配向している。

このような異方導電性シートは、図3に示すように、導電性と磁性とを有する繊維状フィラー2と、バインダー3とからなるシート状組成物4を、永久磁石8により、シート状組成物4に平行磁場を印可させつつ、シート状組成物を、たとえば紫外線照射装置5を用いて光により硬化させることによって得ることができる。なお、シート状組成物4は、シート用の組成物を、スペーサー7を介して平行に設置されたPETフィルム6の間に、圧延しながら充填して得ることもできる。

このようにして製造される異方導電性シートは、前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)として繊維方向の熱伝導率の高い繊維状フィラーを用いれば(たとえば、 $100\text{ (Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ 以上)、熱伝導性の機能を兼ね備えた異方導電性シートとすることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明で用いるシート状組成物を硬化する方法は、用いるバインダーの種類および要求するシート性能によって異なり制限されないが、たとえば、前記エポキシ樹脂をバインダー成分として、好ましくは80～180℃、さらに好ましくは

100～160℃の範囲で加熱することによって、シート状組成物を硬化させることができる。このような加熱の方法は、特に制限されず、公知の方法を用いることができ、通常のヒーター等を用いてシート状組成物を硬化させればよい。加熱時間は、特に制限されず、5～120分間程度の範囲が好ましい。

【0047】

また、たとえば、前記（メタ）アクリル樹脂をバインダー成分として用いた場合には、光開始剤の存在下に、可視光線、紫外線、赤外線、遠紫外線、電子線、X線などの光を選択的に照射して、粘着性の異方導電性シートを得ることもできる。

光照射の方法は、特に制限されず、公知の方法を用いることができ、たとえば、通常の光重合装置を用いて、前記シート状組成物に特定の波長の紫外線等を照射して行えばよい。紫外線蛍光灯の場合は、照射時間は2～3分程度であり、照射距離は5～10cm程度であり、高圧水銀灯の場合は、照射時間は10～20秒、照射距離は7～20cm程度であることが好ましい。

【0048】

＜異方導電性シートの使用方法＞

このようにして得られる異方導電性シートは、本発明で規定する繊維長 L_1 を80%以上の導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)が有している。このため、たとえば、図4(a)に示すように、半導体素子9と回路基板10の間に設けられた異方導電性シート1は、フィラー2が、シートの厚み方向に優れた配向性を示すとともに、シート膜厚に適合した繊維長となるので、シートの厚み方向の導通抵抗を犠牲にすることなく、電極11による隣接電極間の短絡の問題を改善することができ、微細な電極でも、安定的な電氣的接続をすることができる。

【0049】

なお、図4(b)は、本発明で規定したフィラーの繊維長 L_1 を満たさず、本発明で規定する繊維長よりも短い繊維長のフィラーを主に含有する異方導電性シートの断面模式図であるが、このような場合には、シートの厚み方向の導電性に劣り、また、シートの厚み方向の導通抵抗と、厚みと垂直方向の絶縁性のバランスが悪くなり、異方導電性シートとしての機能を満足しなくなることがある。

【0050】

また、図4(c)は、本発明で規定したフィラーの繊維長 L_1 を満たさず、本発明で規定する繊維長よりも長い繊維長のフィラーを主に含有する異方導電性シートの断面模式図であるが、このような場合には、シートの厚み方向の導通抵抗と、厚みに対して垂直方向の絶縁性のバランスが悪化し、異方導電性シートとしての機能を満足しにくくなるとともに、隣接電極間の短絡も起きやすくなることがある。

【0051】

【発明の効果】

本発明に係る異方導電性シートによれば、半導体素子の微細な電極部との電氣的接続をより確実なものとするのが可能で、シート厚みと垂直方向の短絡の問題を改善できるとともに、導電部が低抵抗であって厚み方向の異方導電性が高く、耐熱性、耐久性、機械的強度に優れた異方導電性シートを得ることができる。また、繊維方向の熱伝導率の高い繊維状フィラーを用いることにより熱伝導性の機能を兼ね備えた異方導電性シートを得ることもできる。

【0052】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例により本発明は限定されるものではない。

【0053】

【実施例1】

[異方導電性シートの製造]

(1) 繊維状フィラーの準備

$100\mu\text{m}$ (L_2) ピッチでマトリクス状に配列された上下の電極間の導通を $100\mu\text{m}$ (D) 厚の異方導電性シートで確保するために、繊維状フィラーとして $60\mu\text{m} \sim 130\mu\text{m}$ の繊維長を有するものが、全体の80%以上である繊維径 $10\mu\text{m}$ の炭素繊維 (L_1) を市販品から選択した。

【0054】

なお、上記炭素繊維は80%以上の繊維の繊維長 L_1 が $0.5 \times D < L_1$

$< (L_2^2 + D^2)^{1/2}$ の関係を満たしている。

(2) 異方導電性シート用組成物の調製

上記炭素繊維を平均膜厚 $0.8 \mu\text{m}$ となるように表面にニッケルを無電解メッキした後、さらに平均膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ となるように表面に銀を無電解メッキした後、2液タイプの付加型熱硬化性液状シリコーンゴム（粘度 10P ）に対し、ニッケルメッキ及び銀メッキをした炭素繊維を20体積分率（%）となるように加え、真空中で30分間混合し、異方導電性シート用組成物を得た。

(3) 異方導電性シートの製造

上記組成物を、厚さ方向に磁力線が通るような永久磁石（約2000ガウスの磁場強度）上で、厚さ 0.1mm の棒状のスペーサを介して平行に設置された2枚のPETフィルム（ $50 \mu\text{m}$ 厚）の間に圧延しながら、充填してシート状組成物を得た。次いで、このシート状組成物を磁石上に置いたままオーブンに投入し、 100°C に加熱し、硬化状態の厚さ 0.1mm の異方導電性シートを得た。この異方導電性シートの厚み方向の異方導電性能等を以下の方法によって評価した。

<異方導電性試験>

(1) 厚み方向の導電性評価

$60 \mu\text{m} \phi$ の電極が $100 \mu\text{m}$ ピッチで100個、直線的に配列された試験用基板の上に、上記異方導電性シートを重ね、さらにその上から表面を金メッキしたNi板を重ねた後、 $200 \text{g}/\text{mm}^2$ 程度の加重を加え、電極間の抵抗を測定することにより、異方導電性シートの厚み方向の導電性を評価した。

(2) 厚み方向と垂直な方向の絶縁性評価

表面を金メッキしたNi板の代わりに、樹脂性の絶縁板を重ねた以外は上記と同様な構成で、隣り合う電極間の抵抗を測定することにより、異方導電性シートの厚み方向と垂直な方向の絶縁性を評価した。

また、下記方法により、熱伝導率を評価した。

<熱伝導性試験>

図5は熱交流法によって、熱伝導性シートの熱拡散率を評価する方法を示したもので、熱交流法によって温度変化の位相差（ $\Delta\theta$ ）を測定し下記数式2に示される関係に基づき熱拡散率（ α ）を算出し、さらに、下記数式1に基づき、常法に

より別途求めた熱容量、密度の値から熱伝導性シートの厚み方向の熱伝導率（ λ ）を得ることができる。

図5に示すように、熱交流法によって温度変化の位相差（ $\Delta \theta$ ）を測定するシステムは、ファンクションジェネレーター15、ロックインアンプ16、パソコン17、サンプル12、電極13、14からなる。サンプル12の両面を電極13および14（ガラス板上にスパッタにより設けた金属薄膜）で挟み込み、一方の電極13に交流電圧を印可することにより、サンプル12の片面を加熱し、他方の電極14の抵抗変化から温度変化を検知し、図6にも示すように、応答の遅れから温度変化（ ΔT ）の位相差（ $\Delta \theta$ ）を測定した。数式2に基づいて熱拡散率（ α ）を求めるとともに、数式1に基づいて伝導率（ λ ）を求めた。なお、通常条件においては、サンプルをできるだけ圧縮しない条件で測定を行った。

【0055】

【数1】

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho$$

λ : 熱伝導率
 α : 熱拡散率
 C_p : 熱容量(比熱)
 ρ : 密度

【0056】

【数2】

$$\Delta \theta = \sqrt{(\pi f / \alpha)} \times d + \pi / 4$$

$\Delta \theta$: 温度変化の位相差
 f : 加熱周波数
 d : サンプル厚
 α : 熱拡散率

【0057】

【実施例2】

(1) 繊維状フィラーの準備

100 μm (L_2) ピッチでマトリクス状に配列された上下の電極間の導通を 200 μm (D) 厚の異方導電性シートで確保するために、市販の炭素繊維（繊維径 10 μm ）を分級したものを繊維状フィラーとして準備した。この炭素繊維は 110 μm ~ 210 μm の繊維長 (L_1) を有するものが、全体の 80 % 以上であった。

なお、上記炭素繊維は 80 % 以上の繊維の繊維長が $0.5 \times D < L_1 < (L_2^2 + D^2)^{1/2}$ の関係を満たしている。

(2) 異方導電性シート用組成物の調製

上記炭素繊維を平均膜厚 0.8 μm となるように表面にニッケルを無電解メッキした後、さらに平均膜厚 0.1 μm となるように表面に金を無電解メッキした後、ビスフェノール A タイプエポキシ樹脂（EP 828、油化シェルエポキシ（株）製）に対し、イミダゾール系硬化剤（2P4MHZ-PW、四国化成（株）製）を 10 重量 % 添加したバインダに対して、10 体積分率（%）加え、真空中で 30 分間混合し、異方導電性シート用組成物を得た。

(3) 異方導電性シートの製造

上記組成物を、厚さ方向に磁力線が通るような永久磁石（約 2000 ガウスの磁場強度）上で、厚さ 0.2 mm の棒状のスペーサを介して平行に設置された 2 枚の PET フィルム（50 μm 厚）の間に圧延しながら、充填してシート状組成物を得た。次いで、このシート状組成物を磁石上に置いたままオーブンに投入し、100℃ に加熱し、硬化状態の厚さ 0.2 mm の異方導電性シートを得た。得られた異方導電性シートの異方導電性、熱伝導性の評価は、実施例 1 と同様にして行った。

【0058】

【実施例3】

〔異方導電性シートの製造〕

(1) 繊維状フィラーの準備

150 μm (L_2) ピッチでマトリクス状に配列された上下の電極間の導通を 50 μm (D) 厚の異方導電性シートで確保するために、Ni をびびり振動切削

法で短繊維（繊維径 $30\ \mu\text{m}$ ）に加工した。このNi短繊維は $140\ \mu\text{m} \sim 280\ \mu\text{m}$ の繊維長（ L_1 ）を有するものが、全体の80%以上であった。

【0059】

なお、上記Ni短繊維は80%以上の繊維の繊維長が $0.5 \times D < L_1 < (L_2^2 + D^2)^{1/2}$ の関係を満たしている。

（2）異方導電性シート用組成物の調製

上記Ni短繊維に平均膜厚 $0.4\ \mu\text{m}$ となるように表面に金を無電解メッキした後、ポリエチレングリコールジメタクリレート（PDE400、共栄社（株）製）に対し光開始剤（イルガキュアー651、チバガイギー（株）製）を5wt%添加した組成物に10体積分率（%）加え、真空中で30分間混合し、異方導電性シート用組成物を得た。

（3）異方導電性シートの製造

上記組成物を、厚さ方向に磁力線が通るような永久磁石（約2000ガウスの磁場強度）上で、厚さ $0.25\ \text{mm}$ の棒状のスペーサを介して平行に設置された2枚のPETフィルム（ $50\ \mu\text{m}$ 厚）との間に圧延しながら、充填してシート状組成物を得た。ついで、シートの上方から紫外線照射装置により紫外線を1分間照射し、硬化状態の厚さ $0.25\ \text{mm}$ の異方導電性シートを得た。

【0060】

得られた異方導電性シートの異方導電性の評価は $80\ \mu\text{m} \phi$ の電極が $150\ \mu\text{m}$ ピッチで100個、直線的に配列された試験用基板を用いた以外は実施例1と同様にして行った。熱伝導性の評価は実施例1と同様にして行った。

【0061】

【比較例1】

前記実施例1において、 $150\ \mu\text{m}$ 以上の繊維長を有するものが、全体の40%以上である繊維径 $10\ \mu\text{m}$ の炭素繊維（ L_1 ）を市販品から選択して用いた以外は実施例1と同様にして異方導電性シートを作製した。

得られた異方導電性シートの異方導電性、熱伝導性の評価は実施例1と同様にしてを行った。

【0062】

【比較例2】

前記実施例 2 において、 $100\mu\text{m}$ 以下の繊維長 (L_1) を有するものが、全体の 50%以上となるように、分級した炭素繊維を用いた以外は実施例 2 と同様にして異方導電性シートを作製した。

得られた異方導電性シートの異方導電性、熱伝導性の評価は実施例 1 と同様にしてを行った。

【0063】

【比較例 3】

前記実施例 1 において、磁場を印可しないで硬化シートを得た以外は実施例 1 と同様にして、シートを得た。

異方導電性、熱伝導性の評価は実施例 1 と同様の方法で行った。

【0064】

【比較例 4】

前記実施例 2 において、表面に金を付着させなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、異方導電性シートを得た。

異方導電性、熱伝導性の評価は実施例 1 と同様の方法で行った。

(評価)

実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 4 のシートの厚み方向ならびに厚み方向と垂直な方向の導電性を表 1 に示す。なお、厚み方向の抵抗については、平均値が 1Ω 以下の場合○、 $1 - 10\Omega$ の場合を△、 10Ω 以上の場合を×とした。厚みと垂直な方向の抵抗については 50 対の測定点の全てが $1\text{M}\Omega$ 以上の場合を○、 $1\text{M}\Omega$ 以下の測定点が 2 個以内の場合を△、 $1\text{M}\Omega$ 以下の測定点が 10 個以上の場合を×とした。

【0065】

実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 4 のシートの熱伝導率を、比較例 3 で得られたシートの熱伝導率に対して、5 倍未満の熱伝導率のものを×、5 倍以上 20 倍未満のものを△、20 倍以上のものを○として評価した。結果を表 1 に示した。

【0066】

【表 1】

表 1

	異方導電性		熱伝導性
	厚み方向の抵抗	厚み方向と垂直な方向の抵抗	
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	○	○
実施例 3	○	○	△
比較例 1	○	△	○
比較例 2	△	△	○
比較例 3	×	×	—
比較例 4	△	△	○

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、異方導電性シートを、電極を有する半導体素子と回路基板との間に挟み込んだ構造の断面の模式図である。

【図 2】

図 2 (a) は、導電性と磁性とを有する繊維状フィラーがシートの厚み方向に配向した異方導電性シートを、シート面と垂直方向から見た平面図である。

図 2 (b) は、導電性と磁性とを有する繊維状フィラーがシートの厚み方向に配向した異方導電性シートを、シート面と平行方向から見た断面図である。

【図 3】

図 3 は、異方導電性シートの製造方法の一例を示す模式図である。

【図 4】

図 4 (a) は、本発明で規定した繊維長のフィラーを用いた異方導電性シートの使用例の模式図である。

図 4 (b) は、本発明で規定したよりも短い繊維長のフィラーを用いた異方導電性シートの使用例の模式図である。

図 4 (c) は、本発明で規定したよりも長い繊維長のフィラーを用いた異方導電性シートの使用例の模式図である。

【図 5】

図 5 は、熱交流法による熱伝導率の測定方法を示した図である。

【図 6】

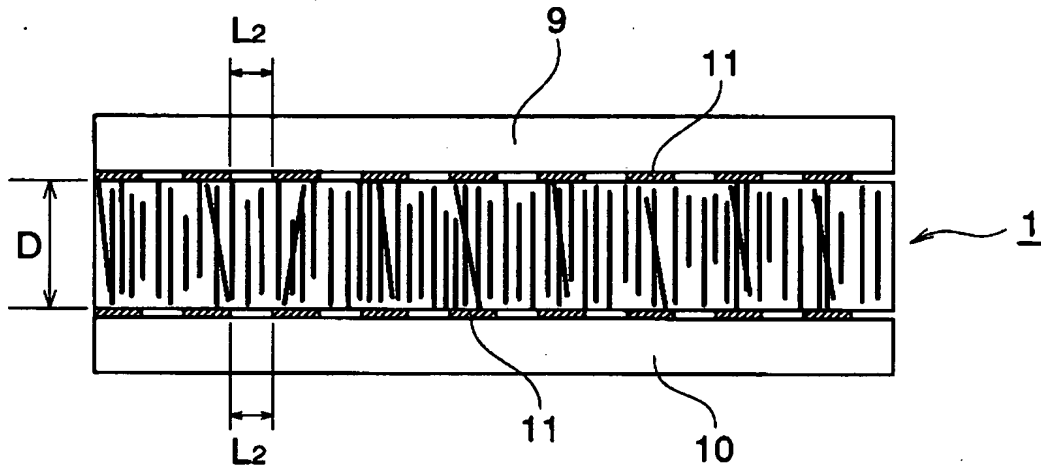
図 6 は、熱交流法による熱伝導率の測定方法のうち、温度変化の位相差を示した図である。

【符号の説明】

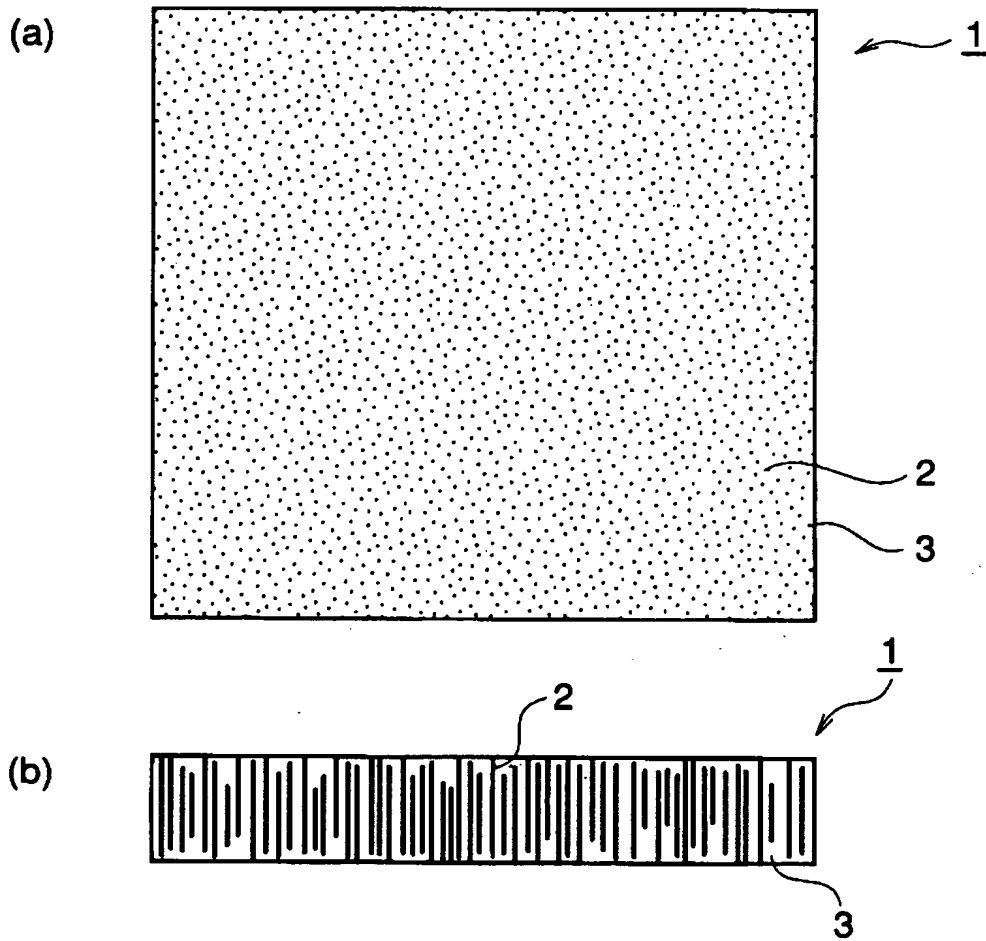
- 1 異方導電性シート
- 2 導電性と磁性とを有する繊維状フィラー
- 3 バインダー
- 4 シート状組成物
- 5 紫外線照射装置
- 6 P E T フィルム
- 7 スペーサ
- 8 永久磁石
- 9 半導体素子
- 1 0 回路基板
- 1 1 電極
- 1 2 サンプル
- 1 3 電極
- 1 4 電極
- 1 5 ファンクションジェネレーター
- 1 6 ロックインアンプ
- 1 7 パソコン

【書類名】 図面

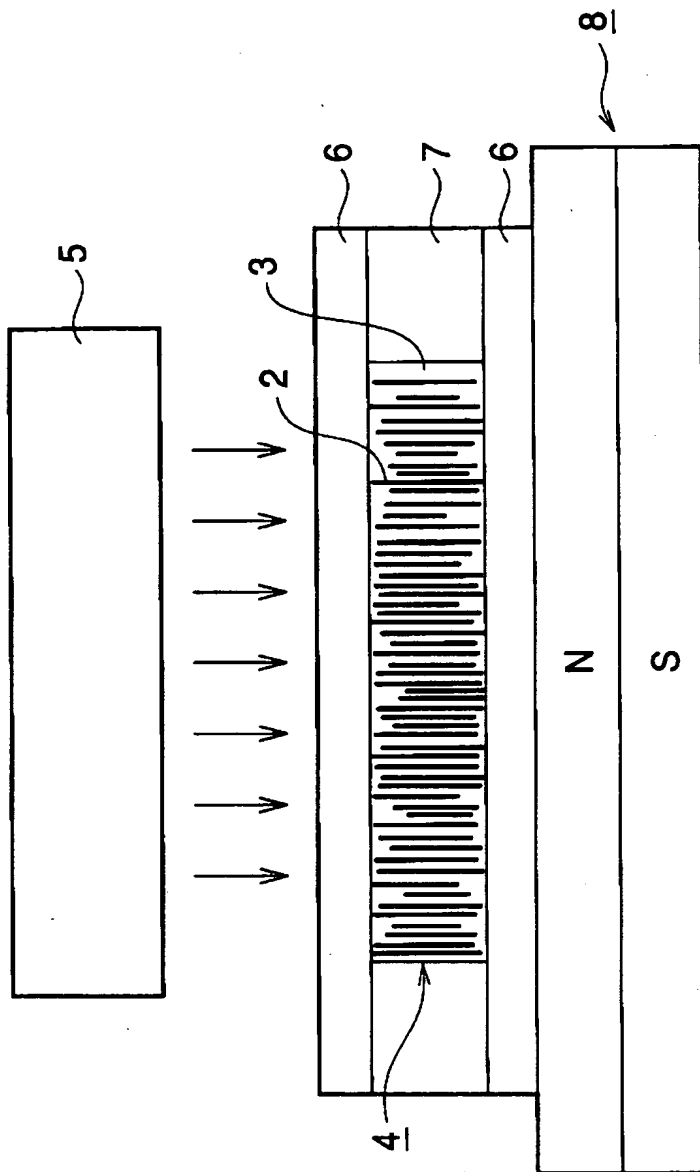
【図 1】



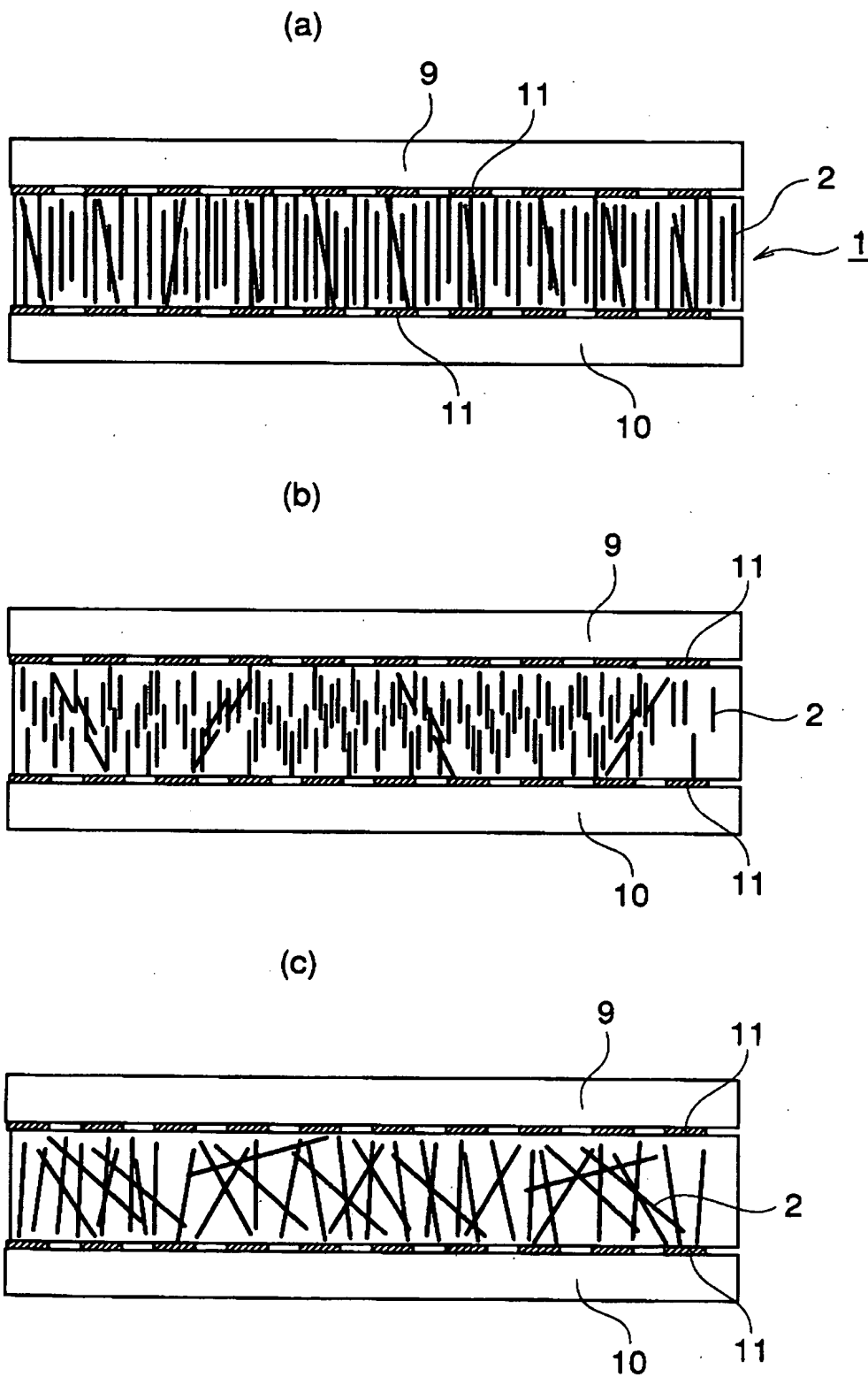
【図 2】



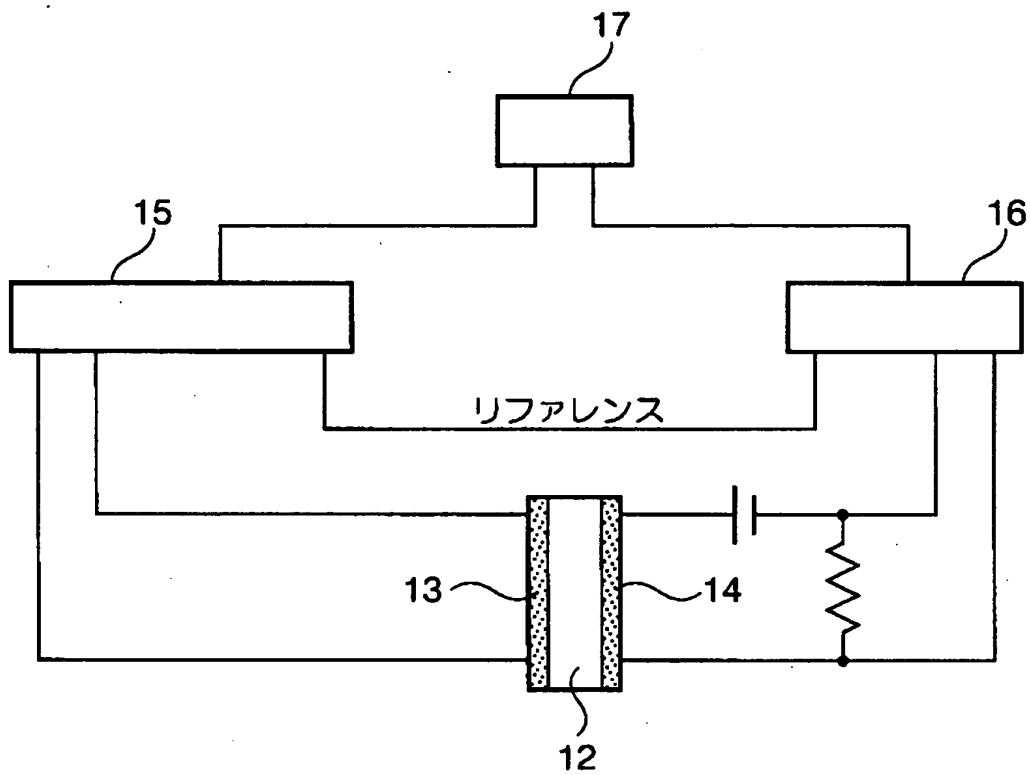
【図 3】



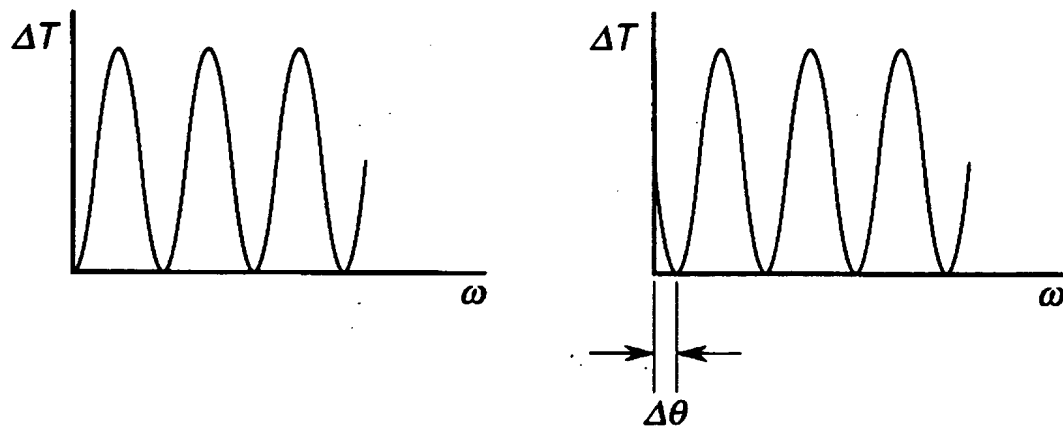
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明に係る異方導電性シートは、半導体素子と回路基板とに挟着される異方導電性シートであって、導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)がシートの厚み方向に配向し、前記導電性と磁性とを有する繊維状フィラー(A)の80%以上が、特定の条件を満足する繊維長を有していることを特徴としている。

【効果】 本発明に係る複合シートによれば、シートの厚み方向の導通抵抗を犠牲にすることなく、隣接電極間の短絡の問題を大幅に改善できるとともに、導電部の高密度化を図ることが可能で、耐熱性、耐久性、機械的強度および半導体素子の接続安定性に優れた異方導電性複合シートを得ることができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社